

Hidrogén tárolása homogén katalitikus kémiai rendszerekben

JOÓ Ferenc,^{a,*} PAPP Gábor,^a HORVÁTH Henrietta^b és KATHÓ Ágnes^a

^aDebreceni Egyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, Egyetem tér 1., 4032 Debrecen, Magyarország

^bMTA-DE Redoxi- és Homogén Katalitikus Reakciók Mechanizmusa Kutatócsoport,
Egyetem tér 1., 4032 Debrecen, Magyarország

1. Bevezetés

A földi légkörben található szén-dioxid –üvegház hatása miatt– jelentős mértékben hozzájárul a globális felmelegedéshez. Koncentrációja jelenleg már meghaladja a korábban kritikusként emlegetett 400 ppm értéket¹. Az atmoszférába jutó szén-dioxid jelentős hányada fosszilis eredetű folyékony motorhajtó anyagok elégetéséből származik. A légköri CO₂ felhalmozódás lassításának egyik módja a megújuló forrásból származó üzemanyagok használata. E megállapítással természetesen nem kívánjuk csökkenteni a más területeken –pl. cementgyártás, fosszilis energiahordozók nem üzemanyagként történő elégetése– elérhető eredmények értékét. Minden olyan technológiai folyamat és közlekedési, energetikai fejlesztés, ami hozzájárul a légköri szén-dioxid koncentráció csökkentéséhez (vagy legalább a kibocsátás mérsékléséhez), rendkívül fontos szereppel bír a klímaváltozás hatásainak enyhítésében.

Világszerte kiterjedt kutatás és fejlesztés folyik a megújuló energiák hasznosítása, a segítségükkel nyerhető nem szén vagy kőolaj alapú üzemanyagok előállítása és felhasználása céljával. A benzin és a gázolaj helyettesítésére számos anyagféleséget javasoltak már, közülük most csak a hidrogént,² a metanolt³ és a γ -valerolaktont⁴ említjük. Mindhárom alternatív üzemanyagnak vannak előnyös és hátrányos fizikai és kémiai tulajdonságai, ezeket itt nem részletezzük. Egyedül arra utalunk, hogy míg a metanol és a γ -valerolakton közönséges körülmények között folyadék halmazállapotú, így a jelenlegi motorhajtó anyagokhoz hasonlóan tárolható ill. szállítható, addig a H₂ -252,88 °C hőmérséklet felett gáz, aminek tárolására és járművek fedélzetén történő szállítására különleges módszereket kell alkalmazni.⁵ Minthogy azonban a hidrogén oxidációja tüzelőanyag cellákban közvetlenül elektromos energiát szolgáltat (miközben a környezetre ártalmatlan víz keletkezik), továbbra is nagy érdeklődést vált ki a H₂ tárolása, akár mobil, akár helyhez kötött eszközök energia ellátása érdekében.

A hidrogén tárolásának egyik lehetséges módja, ha azt megfelelő módon egy olyan vegyületbe építjük be (hidrogénezés), amelyből a szükségletnek megfelelő időben és sebességgel H₂ gázt lehet felszabadítani (dehidrogénezés). A hidrogénezés és dehidrogénezés az esetek túlnyomó többségében csak katalizátorok hatására játszódik le. Egyszerűsíti a helyzetet ha mind a hidrogénezést, mind a H₂ felszabadítást ugyanazzal a

katalizátorral, ugyanabban az edényben végezhetjük, a körülmények (elsősorban a H₂ nyomás és/vagy a hőmérséklet) változtatásával. Ez esetben beszélhetünk H₂-akkumulátorról, melynek töltése (hidrogénezés) és kisütése (dehidrogénezés) az elektromos akkumulátorok működésével analóg folyamat. A következőkben bemutatjuk kutatócsoportunk eredményeit a H₂-akkumulátorok megalkotásában valamint azoknak a kémiai folyamatoknak a vizsgálatában, melyek alkalmasak lehetnek ilyen akkumulátorok létrehozására. Ezzel egyben tisztelni kívánunk Oláh György emléke előtt, aki ezeken a területeken is rendkívül fontos eredményeket ért el.

2. Oláh György munkásságának néhány kiemelkedő eredménye az alternatív motorhajtó anyagok valamint a hidrogén tárolása terén

Oláh György energetikai vonatkozású munkásságából talán a leginkább ismert eredmény az un. metanol gazdaság koncepciója^{5,6,7}. E javaslat szerint a metanol lehetne az az un. platform vegyület, amelynek bázisán az ipar a jelenleg fosszilis szénhidrogén alapon előállított vegyületek, anyagféleségek sokaságát gyártaná. Ugyancsak a metanol lehetne a szélesebb körben használt motorhajtó anyag, ideális esetben közvetlenül metanollal működő tüzelőanyag elemekben⁸ oxidálva vízzé és szén-dioxiddá. Ha a metanolt légköri szén-dioxid hidrogénezésével állítják elő (1. egyenlet), aminek üzemanyagként történő elégetése során ekvimoláris mennyiségű CO₂ keletkezik, akkor a körfolyamat révén formálisan nem kerül többlet szén-dioxid a levegőbe.

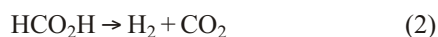


Az elképzelés szélesebb körű valósággá válását több tényező hátráltatja. Bár a szén-dioxid heterogén katalitikus közvetlen hidrogénezése metanollá technikailag megoldott, a metanol ipari előállítása jelenleg nem CO₂, hanem fosszilis forrású szintézis gáz alapon történik. Ugyanakkor a metanol tüzelőanyag elemek jelenleg még nem alkalmasak arra, hogy a közlekedésben általánosan átvegyék az elektromos meghajtású gépjárművek áramforrásának szerepét. Nem hagyható figyelmen kívül az sem, hogy a metanol erősen mérgező, és mivel vízzel elegyedik könnyen bekerülhet a környezetbe is. Ahhoz, hogy a CO₂ hidrogénezésén alapuló metanol előállítás gazdaságos lehessen olcsó hidrogénre van szükség, amit elvileg a megújuló energiaféleségek (szél- és napenergia, stb.) felhasználásával lehet nyerni – e téren

* Tel.: +36-52-512-900; fax: +36-52-512-915; e-mail: joo.ferenc@science.unideb.hu

azonban még sok a teendő. Mindezen akadályozó tényezők ellenére az izlandi Reykjanes-ben 2012-ben megkezdte működését az Oláh Györgyről elnevezett metanol üzem, légköri CO₂ és helyben elérhető, olcsó geotermikus energia felhasználásával⁹.

A hidrogén tárolásának ígéretes és intenzíven vizsgált anyaga a hangyasav. A hangyasav közönséges körülmények között könnyen tárolható és szállítható, nem mérgező folyadék, melynek bomlása hidrogént (és CO₂-t) eredményez (2. egyenlet).

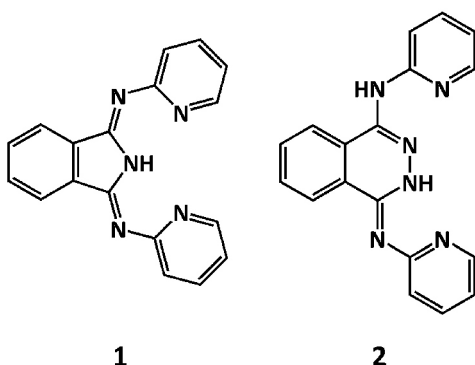


A folyamat homogén^{10,11,12} és heterogén^{13,14} katalizátorok hatására egyaránt végbemegy. A képződő H₂-t motorhajtásra is használhatják hidrogén üzemanyag cellák alkalmazásával – utóbbiak már technikailag érett, stabilis konstrukciók. Fontos feltétel azonban, hogy a (2) folyamat mellékreakciójaként ne menjen végbe a hangyasav dehidratálása, ami az üzemanyag elem elektródjait mérgező szén-monoxidot eredményez (3. egyenlet).



Atomgazdaságosság szempontjából a CO₂ hangyasavvá történő hidrogénezése, azaz a (2) folyamat fordítottja kedvezőbb, mint a metanol (1) szerinti szintézise, mert nem kíséri vízképződés, ami az értékes H₂ egy részének elvesztéséhez vezet. Gyakorlatilag azonban a CO₂ hangyasavvá történő hidrogénezése adalékanyagok (aminok, amino-alkoholok, egyéb bázisok) nélkül csak lassan és kis konverzióval játszódik le. Ez magyarázza, hogy a kutatások túlnyomó részében a hangyasavat, mint nagy volumenű ipari terméket adótnak tekintik és a dehidrogénezés (bontás) katalízisére koncentrálnak.

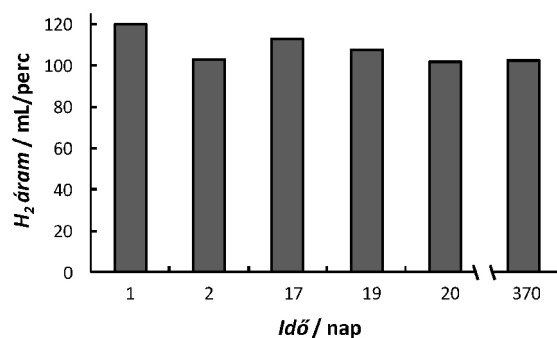
Oláh György és munkatársai kiemelkedő eredményeket értek el a hangyasav bontás katalízisében IrCl₃-ból és különféle N-tartalmú ligandumokból in situ előállított katalizátorok alkalmazásával¹⁵ (1. ábra).



1. Ábra. Oláh György és munkatársai által hangyasav bontásához szintetizált irídium-alapú katalizátorok ligandumai¹⁵.

Az IrCl₃ és indH (1; 1,3-bisz(2'-piridilimino)-izoindolin) reakciójában képződő katalizátor aktivitását és stabilitását mutatja a 2. ábra, mely szerint a komplex 20 napon keresztül 100 mL/perc sebességű H₂/CO₂ gázfejlesztést tett lehetővé

(folyamatos HCO₂H betáplálással). Ez idő alatt a gázelegy közvetlen felhasználásával egy hidrogén üzemanyagcella feszültségét 7 V körüli értéken tudták tartani. A különösebb óvintézkedések nélkül tárolt szilárd katalizátor 370 nap után is változatlan aktivitást mutatott. Érdeemes megjegyezni, hogy a katalizátor rosszul oldódik a vizes hangyasavban, lényegében tehát heterogén katalízis valósul meg.

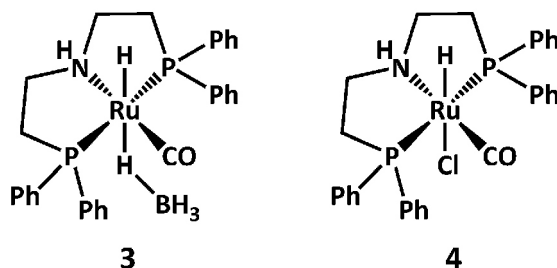


2. Ábra. Az Ir-indH katalizátor stabilitása hangyasav bontásában¹⁵. [Ir]=[1]=9,987 mM; [HCO₂H]₀=3,50 M; [HCO₂Na]=0,40 M; T=100°C.

Mint korábban említettük, a CO₂ hidrogénezése hangyasavvá adalékanyagok nélkül csak lassan és csekély konverzióval megy végbe, ezért ez a kémiai folyamat H₂ akkumulátorok kialakítására nem alkalmas. Nagyobb esélyt nyújt erre a formiát sók vizes oldatban végrehajtott dehidrogénezése, összekapcsolva a hidrogénkarbonát sók hidrogénezésével (4. egyenlet).



Oláh György és munkatársai Ru(II)-pincer komplexeket használtak erre a célra¹⁶. Ezek közül 3 és 4 (3. ábra) mind a HCO₃Na hidrogénezésére, mind a HCO₂Na (+H₂O) dehidrogénezésére alkalmasnak bizonyult tetrahydrofuran/víz elegyekben. A reakciók viszonylag lassan, de a katalizátor aktivitásának lényeges csökkenése nélkül mentek végbe; hat hidrogénezés/dehidrogénezés ciklus során az összesített katalitikus ciklusszám (TON = átalakított szubsztátum anyagmennyisége/katalizátor anyagmennyisége) 11 500 volt. Elvileg az ilyen típusú Ru(II)-komplexek lehetőséget adnak hidrogén akkumulátorok megalkotására, azonban az említett közleményben¹⁶ erről a szerzők nem számolnak be.

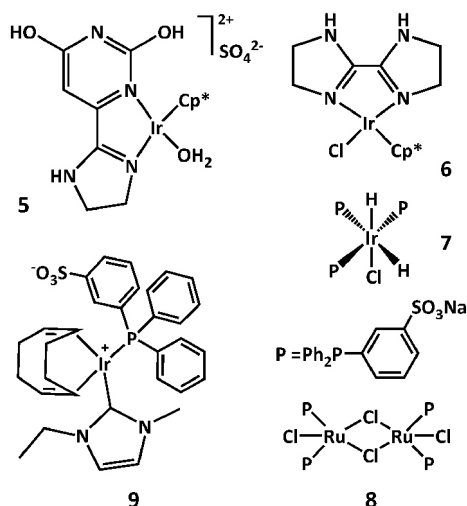


3. Ábra. Ru-pincer katalizátorok H₂ fejlesztéséhez víz/tetrahydrofuran elegyekben oldott Na-formiátból¹⁶.

3. Hangyasav katalitikus dehidrogénezése és hidrogénkarbonát/formiát alapú H₂ akkumulátorok – saját eredmények

3.1. Hangyasav katalitikus dehidrogénezése

A hangyasav homogén katalitikus dehidrogénezésére számos katalizátor alkalmas, ezek közül néhányat a 4. ábrán mutatunk be. Igen nagy katalitikus aktivitást észleltek ródium^{17,18}, ruténium¹⁹ és irídium²⁰ komplexekkel, de különféle vas²¹ és nikkel²² komplexeket is aktívnak találtak. Himeda és munkatársai részletesen vizsgálták különféle hidroxibipiridin és hidroxibipirimidin ligandumok Ir(I) komplexeit, melyek kiváló katalizátornak bizonyultak. Így pl. [Cp*Ir(H₂O)L], **5** katalizátor alkalmazásával (Cp* = pentametilciklopentadienil, L = 6-(4,5-dihydro-1H-imidazol-2-il) pirimidin-2,4-diol) rendkívül gyors H₂ fejlődést tapasztaltak, a katalitikus frekvencia, TOF = TON/idő = 322 000 h⁻¹-nek adódott²³. Li és munkatársai a [Cp*IrCl(2,2'-bi-1,4,5,6-tetrahidropirimidin)]Cl, **6** katalizátor esetében tapasztalták az eddig ismert legnagyobb katalitikus aktivitást ebben a reakcióban (TOF = 486 500 h⁻¹) és az elért katalitikus ciklusszám TON = 2 400 000 volt²⁴.

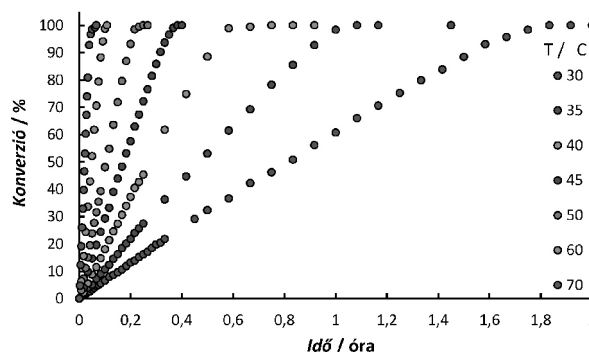


4. Ábra. Néhány nagy aktivitású katalizátor hangyasav bontásához.

Ir(I)-tercier foszfin komplexeket elsőként Coffey használt hangyasav bontásának katalízisére 1967-ben. [IrH₃(PPh₃)₃] alkalmazásával TOF = 8890 h⁻¹, [IrH₂Cl(PPh₃)₃] használatával pedig TOF = 1187 h⁻¹ katalitikus aktivitást tapasztalt²⁵.

A vizes közegű fémorganikus katalízis tanulmányozása során azt találtuk, hogy IrCl₃·3H₂O és monoszulfonált trifenilfoszfin Na-só (3-difenilfoszfino-benzolszulfonsav Na-só, mtppps-Na) etanolos oldatát refluxálva abból fehér csapadékként kiválik a *cis-mer*-[IrH₂Cl(mtppps-Na)₃] komplex (4. ábra, **7**)²⁶. A vegyületet elemanalízissel, infravörös valamint ¹H, ³¹P és ¹³C NMR spektroszkópiával és ESI-MS spektrometriával jellemeztük.

A komplex jól oldódik vízben és vizes hangyasav oldatokban. A hangyasav bontás sebességét atmoszférikus nyomáson, 30-70 °C hőmérséklet tartományban vizsgáltuk (5. ábra)²⁶.

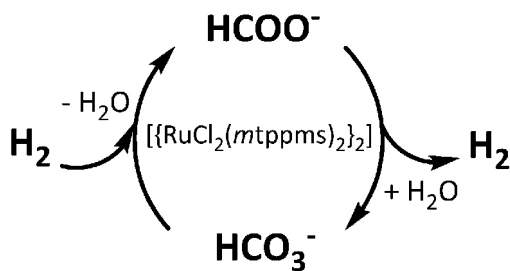


5. Ábra. Hidrogén fejlesztés hangyasav *cis-mer*-[IrH₂Cl(mtppps-Na)₃]-katalizálta bontásával – a hőmérséklet hatása. n(7) = 4.9 × 10⁻⁶ mol; n(HCO₂H) = 3.58 × 10⁻³ mol; n(HCO₂Na) = 4.9 × 10⁻⁴ mol; V = 5,0 mL.

A katalitikus aktivitás a hőmérséklet növelésével exponenciálisan nőtt, 70 °C-on TOF = 17813 h⁻¹ katalitikus frekvenciát határoztunk meg. A reakció sebessége éles maximumot mutatott pH = 3,75 –nél; ez az érték megfelel a hangyasav pK_a értékének a reakció körülményei között. Nagyobb hangyasav mennyiségek bontásakor a reakciót egy 100 mL térfogatú Parr-reaktorban vizsgáltuk, és a nyomás időbeli növekedését követtük (a reakció lejtését követően nagy hatékonyságú folyadékkromatográfia alkalmazásával az esetleg maradó HCO₂H koncentrációt is meghatároztuk). 100 °C hőmérsékleten TOF = 298 000 h⁻¹ katalitikus frekvencia értéket határoztunk meg, ami szerint a *cis-mer*-[IrH₂Cl(mtppps-Na)₃] az oldható fémkomplexek között a harmadik legnagyobb aktivitású ismert katalizátor H₂ fejlesztéséhez hangyasav bontása révén. Kiváló a vegyület stabilitása is: egy 40 órás kísérletben 115 °C hőmérsékleten a katalitikus ciklusszám TON = 674 000 volt²⁶. A katalizátor elsősorban aktivitása és stabilitása miatt érdemel figyelmet, de lényeges szempont az előállítás egyszerűsége is.

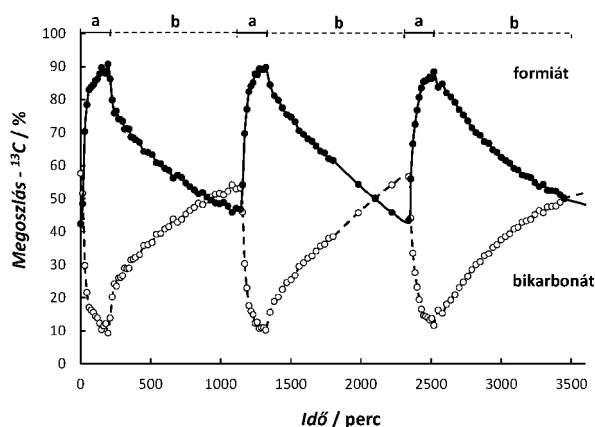
3.2. Formiát/hidrogénkarbonát alapú H₂-akkumulátorok

A szulfonált trifenilfoszfin tartalmazó [{RuCl₂(mtppps-Na)₂}]₂ az egyik legrégebben ismert katalizátor a vizes közegű fémorganikus katalízisben²⁷. Egyebek mellett felhasználást nyert C=C és C=O telítetlen vegyületek hidrogénezésében, vizes közegben oldott formiát sókról történő hidrogén-átvitel révén²⁸. Korábbi munkánk során kimutattuk, hogy ez a vegyület már viszonylag enyhe körülmények között is aktívan katalizálja a hidrogénkarbonát sók hidrogénezését formiáttá (4. egyenlet, az alsó nyíl irányában)²⁹. Azt is tapasztaltuk, hogy zárt reaktorokban a hidrogénezési folyamat nem játszódott le 100% konverzióval, ami arra utalt, hogy a képződő formiát bomlásával (dehidrogéneződés) is számolni kell. Az a kedvező helyzet áll tehát elő, hogy ugyanaz a vegyület, a [{RuCl₂(mtppps-Na)₂}]₂ (**8**) mindkét irányban katalizálja a (4) folyamatot. A reakció termodinamikai paraméterei (egyensúlyi helyzete) valamint a hidrogénezés ill. dehidrogénezés sebessége optimális esetben lehetővé tehetik egy a gyakorlatban is működő H₂-akkumulátor összeállítását. Az akkumulátorban játszódó ciklikus folyamatok vázlatát a 6. ábra mutatja.



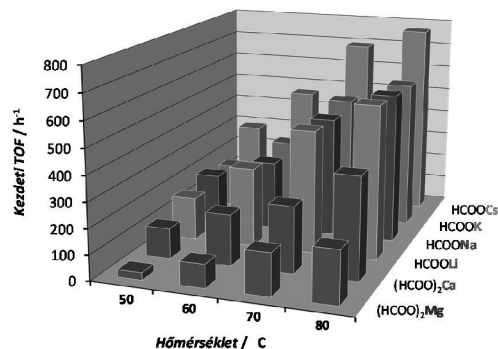
6. Ábra. HCO_3^- hidrogénezés/ HCO_2^- dehidrogénezés ciklus $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$, 8 katalizátorral.

A H_2 -akkumulátorban lejátszódó folyamatokat modellrendszeren, nagynyomású zafir NMR-csőben, ^{13}C NMR spektroszkópia segítségével vizsgáltuk, $\text{H}^{13}\text{CO}_3\text{Na}$ alkalmazásával³⁰. Az eredményeket a 7. ábra mutatja.



7. Ábra. HCO_3^- hidrogénezés (a)/ HCO_2^- dehidrogénezés (b) ciklusok követése ^{13}C NMR spektroszkópiával³⁰. a: töltés $P(\text{H}_2)=100$ bar; b: kisütés $P(\text{H}_2)=1$ bar. $[\text{Ru}]=10\text{mM}$; $[\text{mtppps}]=42,5\text{mM}$; $[\text{H}^{13}\text{CO}_3\text{Na}]=257\text{mM}$; $T=83^\circ\text{C}$, $V(\text{D}_2\text{O})=2,0\text{mL}$.

A ciklust a hidrogénkarbonát hidrogénezésével indítottuk, melynek vizes oldatát 83°C hőmérsékleten 100 bar H_2 nyomás alá helyeztük. Kezdetben a ^{13}C izotóp kizárólag $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$ ionként volt jelen, azonban 200 perc alatt a hidrogénkarbonát 90%-a átalakult formiáttá (hidrogénezés), amit az NMR jel egyértelműen mutatott. Ekkor a H_2 -nyomást a csőben 1 bar-ra csökkentettük, a csövet ismét lezártuk és továbbra is 83°C hőmérsékleten tartottuk. Ezen a nyomáson és hőmérsékleten megindult a formiát bomlása (dehidrogénezés), ami 1000 perc alatt mintegy 50%-ban ment végbe. A hidrogénezés/dehidrogénezés ciklust még kétszer megismételtük (7. ábra). Ez a rendszer volt az irodalomban elsőként leírt, adalékanyagot (bázist) nem alkalmazó, kizárólag szervesetlen sók reakciójára épülő, és oldószerként egyedül vizet tartalmazó H_2 -akkumulátor. A további munkához lényeges bátorításként ez a kísérlet azt is egyértelműen megmutatta, hogy a hidrogénkarbonát-formiát- H_2 - H_2O rendszerben az egyensúly helyzete kellően érzékeny a hidrogén nyomására a technikailag ésszerű nyomások tartományában. Ez igen lényeges különbség a hangyasav bontásával összehasonlítva, amikor is a (2) folyamat lényegében egyirányúnak tekinthető és rendkívül nagy H_2 nyomás alkalmazása sem vezet számottevő konverzióval HCO_2H képződéshez²⁰.

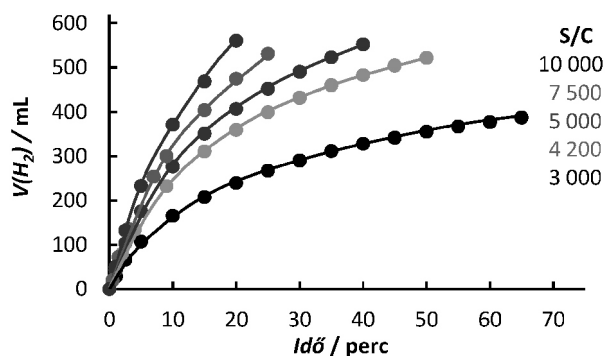


8. Ábra. Különböző formiát sók dehidrogénezésének sebessége a hőmérséklet függvényében³¹. $[\text{Ru}]=2\text{mM}$; $[\text{mtppps}]=8\text{mM}$; $[\text{HCO}_2^-]=240\text{mM}$; $V(\text{H}_2\text{O})=5,5\text{mL}$.

Ugyancsak a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtppps})_2\}_2]$ katalizátorral megvizsgáltuk különböző formiát sók dehidrogénezésének sebességét ill. azok hőmérsékletfüggését³¹. Azt tapasztaltuk, hogy míg a Li-, Na- és K-formiát az 50 – 80°C hőmérséklet tartományban összevethető sebességgel dehidrogénezhető, addig a Cs-formiát dehidrogénezésének sebessége mintegy 35–40%-kal nagyobb (8. ábra). Minthogy oldékonysága is igen nagy ($678\text{g}/1000\text{g}$ víz), ezért további kísérleteink során Cs-formiátot alkalmaztunk munkaanyagként.

A vizes közegű fémorganikus katalízis kutatások keretében széleskörűen vizsgáljuk vízoldható *N*-heterociklusos karbén ligandumú fémkomplexek alkalmazását különböző folyamatok (hidrogénezés, hidrodehalogénezés, redoxi izomerizáció, stb.) katalizátoraiként^{32,33}.

Azt találtuk, hogy az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtppps})]$, 9 (4. ábra; cod = 1,5-cikloooktadién, emim = 1-etil-3-metilimidazol-2-ilidén) kiemelkedően nagy sebességgel katalizálja mind a HCO_3Na hidrogénezését, mind a HCO_2Na (+ H_2O) dehidrogénezését (9. ábra)³⁴. Amint a 9. ábrán látható, S/C = 10 000 arány mellett, 80°C hőmérsékleten 20 perc alatt közel 600 mL H_2 fejlődött azaz a rendszer jelentős gázaramok létrehozására is alkalmas.

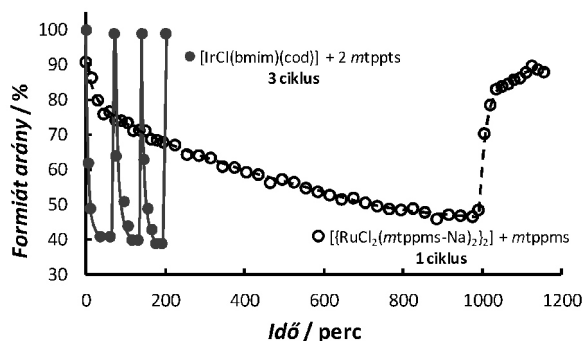


9. Ábra. Hidrogén fejlődés különböző $[\text{HCO}_2^-]/[\text{Ir}]$ (S/C) értékeknél³⁴ 9 katalizátorral. $[\text{9}]=0,5\text{mM}$; $[\text{mtppps}]=1,0\text{mM}$; $V(\text{H}_2\text{O})=10,0\text{mL}$; $T=80^\circ\text{C}$; $P(\text{total})=1\text{bar}$.

Ugyanakkor a HCO_2Cs jó oldékonysága olyan reakcióelegyek alkalmazását is lehetővé teszi, melyben a szubsztátum/katalizátor (S/C) arány akár 20 000 is lehet. Itt jegyezzük meg, hogy szemben a hangyasav bontásával,

amikor is H_2 és CO_2 1:1 arányú elegye képződik, a vizes formiát oldatokból kizárólag H_2 gázt nyerünk, ami előnyös a tüzelőanyag elemekben történő felhasználáshoz.

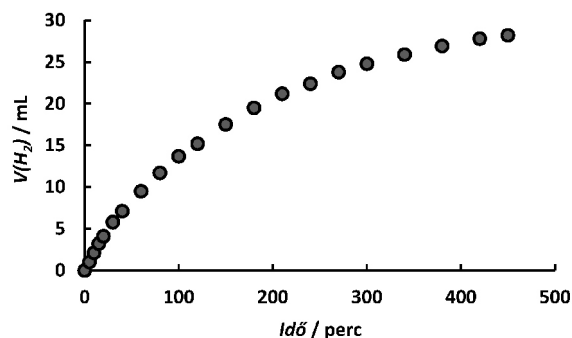
Ez esetben is elvégeztük a hidrogénezés és dehidrogénezés vizsgálatát ^{13}C NMR spektroszkópiával, az előzőekben ismertetett módon. Az eredmények azt mutatták, hogy 9 alkalmazásakor mindkét irányú folyamat rendkívül gyors (10. ábra). Egy hidrogénezési/dehidrogénezési ciklus teljes időigénye mindössze 60 perc volt, szemben a $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms-Na})_2\}]$ katalizátor esetével, amikor a teljes ciklus 1200 percet igényelt. A nagy aktivitás nagy stabilitással is párosul: amikor egy lezárt NMR csőben H_2 alatt tárolt reakcióelegyet 71 nap múlva ismét megvizsgáltunk, a hidrogénezési, dehidrogénezési ciklusok ugyanolyan sebességgel játszódtak le, mint a reakcióelegy összeállítását követően az első ciklusok.



10. Ábra. Ir (9) és Ru (8) katalizátorok aktivitásának összehasonlítása ^{13}C NMR spektroszkópia segítségével³⁴. $[\text{Ir}]=10\text{ mM}$, $[\text{mtppts}]=20\text{ mM}$; $[\text{Ru}]=10\text{ mM}$, $[\text{mtppts}]=42.5\text{ mM}$; $[\text{H}^{13}\text{CO}_2\text{Na}]=257\text{ mM}$; $V(\text{H}_2\text{O})=0.5\text{ mL}$; $T=80^\circ\text{C}$.

Felvetődik a kérdés, hogy gyakorlati alkalmazás céljára homogén katalitikus rendszerek egyáltalán szóba jönnek-e. Ilyenkor ugyanis a katalizátor és a reakcióelegy többi alkotója (hidrogénkarbonát, formiát, H_2 , H_2O) folyamatosan egy oldatban vannak és ez lehetőséget ad arra, hogy a hidrogénezés vagy dehidrogénezés szándékunk ellenére is lejátszódjon. Az akkumulátor működésének szabályozásában –a nyomás mellett– fontos szerepe van a hőmérsékletnek. Egyrészt előnyös az, hogy közönséges hőmérsékleteken a formiát dehidrogénezés sebessége elenyésző. Másrészt viszont, amikor jelentős mennyiségű hidrogénre van szükség, akkor a reakcióelegyet megfelelő hőmérsékletre kell melegíteni. Nagy oldattérfogatok esetén sem a felfűtés, sem a leállskor szükséges hűtés nem végezhető el gyorsan. Ezért az utóbbi időben az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtpms})]$, 9 komplexszel katalizált folyamatot áramlásos rendszerben vizsgáljuk. A reakcióelegyet fő tömegét (a benne oldott katalizátorral) egy termosztált tartályban $25,0^\circ\text{C}$ hőmérsékleten tartjuk, miközben egy kis részét folyamatosan átvezetjük egy 100°C hőmérsékletre fűtött csőreaktoron, majd vissza a tartályba. A reaktorból kilépő reakcióelegy lényegében szobahőmérsékletre hűl mire a tartályba visszaér (légűtés). A tartály termosztálása elsősorban

azért szükséges, mert a fejlődő H_2 gáz térfogatát egy kapcsolt gázbürettával folyamatosan mérjük, ami állandó hőmérsékletet igényel. Egy ilyen gázfejlődési görbét mutat a 11. ábra. Eredményeink azt mutatják, hogy a tartály és a reaktor térfogatának és az áramlási sebességnek a megválasztásával elérhető, hogy kellő mennyiségű H_2 fejlődjön anélkül, hogy a tartályban lévő reakcióelegy hőmérséklete lényegesen szobahőmérséklet fölé emelkedne.



11. Ábra. Gázfejlődési görbe áramlásos reaktor alkalmazásával $[\text{I}]=0,033\text{ mM}$; $[\text{mtppts}]=0,066\text{ mM}$; $[\text{HCO}_2\text{Cs}]=13,2\text{ mM}$; $V(\text{H}_2\text{O})=25,0\text{ mL}$; $T=100^\circ\text{C}$; áramlási sebesség=2 mL/perc

4. Összefoglalás

Hidrogén kémiai tárolására alkalmas rendszereket vizsgáltunk. Megállapítottuk, hogy az egyszerűen szintetizálható *cis-mer*- $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{mtpms-Na})_3]$, 7 rendkívül nagy katalitikus aktivitással bontja a hangyasavat H_2 -re és CO_2 -re (katalitikus frekvencia $298\,000\text{ h}^{-1}$). Az adott reakcióelegyben a vegyület kémiai stabilitása is nagy: 40 óra alatt 115°C hőmérsékleten a katalitikus ciklusszám 674 000 volt. A formiát-hidrogénkarbonát- H_2 - H_2O rendszert alkalmasnak találtuk gyakorlatban is megvalósítható H_2 -akkumulátorok alapjául. Az akkumulátorban lejátszódó hidrogénezési és dehidrogénezési folyamatot mind az $[\{\text{RuCl}_2(\text{mtpms-Na})_2\}]$, 8 mind az $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{emim})(\text{mtpms})]$, 9 komplex hatékonyan katalizálja; az utóbbi katalizátor 20-szor nagyobb sebességű hidrogénezést és dehidrogénezést tett lehetővé, mint a Ru-komplex. Az irídium-alapú katalizátor kiemelkedő kémiai stabilitást mutatott. Áramlásos reaktorban a hidrogén fejlődés sebessége a reaktor térfogatának és hőmérsékletének valamint az áramlási sebességnek a megválasztásával úgy szabályozható, hogy a reakcióelegy fő tömege nem melegszik fel jelentősen.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak Szabolcsi Roland, Ölveti Gábor és Kovács Henrietta közreműködéséért a kísérleti munka egyes részeiben. A kutatás a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 számú projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg. A kutatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatta (NKFI-I PD115535).

Hivatkozások

1. A Mauna Loa Observatory adatsora;
<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/obop/mlo/>
2. Nikolaidis, P.; Poullikkas, A. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *67*, 597-611;
3. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Goeppert, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12881-12898;
<https://doi.org/10.1021/ja202642y>
4. Horváth, I. T.; Mehdi, H.; Fábos, V.; Boda, L.; Mika, L. T. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 238-242;
<https://doi.org/10.1039/B712863K>
5. F. Ortenzi, G. Pede, A. S. Ramadhas, in *Alternative Fuels for Transportation*, ed. A. S. Ramadhas, CRC Press, **2011**; ISBN 9781439819579
6. a. Olah, G. A.; Goeppert, A.; Prakash, G. K. S. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, 2. kiadás, Wiley-VCH, Weinheim, Németország, **2009**. /b. Oláh György - Goeppert, Alain - Prakash, G. K. Surya: *Kőolaj és földgáz után: a metanolgazdaság*. Better, Budapest, **2008**. 368. o; ISBN 978-963-86233-5-5.
7. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S. *Efficient and Selective Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol, Dimethyl Ether and Derived Products*. U.S. Patent 7 608 743, **2009**.
8. Sordakis, K.; Tang, C.; Vogt, L.K.; Junge, H.; Dyson, P.J.; Beller, M.; Laurency, G. *Chem. Rev.* **2017**, accepted;
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00182>
9. <http://www.chemicals-technology.com/projects/george-olah-renewable-methanol-plant-iceland/>
10. Loges, B.; Boddien, A.; Junge, H.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962-3965;
<https://doi.org/10.1002/anie.200705972>
11. Tanaka, R.; Yamashita, M.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. *Organometallics* **2011**, *30*, 6742-6750;
<https://doi.org/10.1021/om2010172>
12. Fellay, C.; Dyson, P.J., Laurency, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3966-3968;
<https://doi.org/10.1002/anie.200800320>
13. Q. Liu, X. Yang, Y. Huang, S. Xu, X. Su, X. Pan, J. Xu, A. Wang, C. Liang, X. Wang, T. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3204-3207; <https://doi.org/10.1039/C5EE02506K>
14. F. Wang, J. Xu, X. Shao, X. Su, Y. Huang, T. Zhang, *ChemSusChem*, **2016**, *9*, 246-251;
<https://doi.org/10.1002/cssc.201501376>
15. Czaun, M.; Kothandaraman, J.; Goeppert, A.; Yang, B.; Greenberg, S.; May, R. B.; Olah, G. A.; Prakash, G. K. S. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 7475-7484;
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01605>
16. Kothandaraman, J.; Czaun, M.; Goeppert, A.; Haiges, R.; Jones, J.-P.; May, R. B.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1442-1451;
<https://doi.org/10.1002/cssc.201403458>
17. Fukuzumi, S.; Kobayashi, T.; Suenobu, T. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 827-834; <https://doi.org/10.1002/cssc.200800147>
18. Jósai, I.; Joó, F. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *224*, 87-91;
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.08.045>
19. Mellone, I.; Bertini, F.; Peruzzini, M.; Gonsalvi, L. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 6504-6512;
<https://doi.org/10.1039/C6CY01219A>
20. Iguchi, M.; Himeda, Y.; Manaka, Y.; Kawanami, H. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2749-2753;
<https://doi.org/10.1002/cssc.201600697>
21. Boddien, A.; Mellmann, D.; Gartner, F.; Jackstell, R.; Junge, H.; Dyson, P. J.; Laurency, G.; Ludwig, R.; Beller, M. *Science* **2011**, *333*, 1733-1736;
<https://doi.org/10.1126/science.1206613>
22. Enthaler, S.; Brück, A.; Kammer, A.; Junge, H.; Irran, E.; Güllak, S. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 65-69;
<https://doi.org/10.1002/cctc.201402716>
23. Wang, W. H.; Ertem, M. Z.; Xu, S.; Onishi, N.; Manaka, Y.; Suna, Y.; Kambayashi, H.; Muckerman, J. T.; Fujita, E.; Himeda, Y. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5496-5504;
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01090>
24. Wang, Z.; Lu, S.-M.; Li, J.; Wang, J.; Li, C. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12592-12595;
<https://doi.org/10.1002/chem.201502086>
25. Coffey, R. S. *Chem. Commun.* **1967**, 923;
<https://doi.org/10.1039/c1967000923a>
26. Papp, G.; Ölveti, G.; Horváth, H.; Kathó, Á.; Joó, F. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14516-14519;
<https://doi.org/10.1039/C6DT01695B>
27. Tóth, Z.; Joó, F.; Beck, M. T. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 153-161; [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)88906-9](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)88906-9)
28. Bényei, A.; Joó, F. *J. Mol. Catal.* **1990**, *58*, 151-163;
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(90\)85035-G](https://doi.org/10.1016/0304-5102(90)85035-G)
29. Joó, F.; Laurency, G.; Nádasdi, L.; Elek, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 971-972;
<http://dx.doi.org/10.1039/A902368B>
30. Papp, G.; Csorba, J.; Laurency, G.; Joó, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10433-10435;
<https://doi.org/10.1002/anie.201104951>
31. Papp, G.; Horváth, H.; Purgel, M.; Baranyi, A.; Laurency, G.; Joó, F. *18th Int. Symp. Homogeneous Catalysis (ISHC-18)*, July 9-13, **2012**, Toulouse, France, Book of Abstracts P-085.
32. Csabai, P.; Joó, F. *Organometallics* **2004**, *23*, 5640-5643;
<https://doi.org/10.1021/om049511a>
33. Horváth, H.; Kathó, Á.; Udvardy, A.; Papp, G.; Szikszai, D.; Joó, F. *Organometallics* **2014**, *33*, 6330-6340;
<https://doi.org/10.1021/om5006148>
34. Horváth, H.; Papp, G.; Szabolcsi, R.; Kathó, Á.; Joó, F. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3036-3038;
<https://doi.org/10.1002/cssc.201500808>
35. Horváth, H.; Papp, G.; Kovács, H.; Kathó, Á.; Joó, F. *6th Conf. on Frontiers in Organic Synthesis Technology (FROST-6)*, October 18-20, **2017**, Budapest, Hungary, P-32. Book of Abstracts, p. 83.
<https://doi.org/10.1039/c1967000923a>

Storage of hydrogen in homogeneous catalytic chemical systems. A tribute to George Olah.

Increase of the concentration of carbon dioxide in the atmosphere can be reduced by replacing fossil fuels with synthetic fuels produced on the expense of renewable energy, provided ultimately by the Sun. Available amounts of solar, wind and similar energies are fluctuating in time, depending on weather conditions, consequently the energy derived from such sources must be stored to allow use on demand.

George Olah was a pioneer and resolute proponent of the so-called *methanol economy*^{6,7}. According to this concept –in addition to other uses– methanol is seen as the most important liquid fuel for transportation vehicles and local power plants, ideally via application of direct methanol fuel cells. When methanol is obtained by hydrogenation of CO₂ (eq. 1) its oxidation merely gives back the amount of CO₂ used for its synthesis, so the cycle is carbon neutral (with thermodynamic limitations). Although in the everyday practice methanol has not yet acquired the status of general purpose liquid fuel, its synthesis based on hydrogenation of atmospheric CO₂ is practiced by Carbon Recycling International in the George Olah Renewable Methanol Plant at Reykjanes, Iceland⁹.

Hydrogen has also been suggested as general purpose energy carrier (*hydrogen economy*²), however, being a flammable gas at atmospheric pressure it requires special handling. Catalytic hydrogenation/dehydrogenation of suitable compounds as means of H₂ storage has attracted much interest recently. Formic acid (FA) has emerged as one of the possible storage materials since its catalytic decomposition supplies H₂ (+ equimolar amounts of CO₂, eq. 2). Similarly, aqueous solutions of formate salts can be dehydrogenated to yield pure H₂ and bicarbonates (eq. 4). H₂ or H₂+CO₂ mixtures can be directly used in fuel cells for generation of electricity.

Olah and co-workers developed catalysts for both processes. For decomposition of formic acid, the Ir-complex obtained in reaction of IrCl₃ and IndH (**1**, Fig. 1) proved to be a highly active and durable catalyst which showed unchanged activity even after 370 days (Fig. 2)¹⁵. Conversely, for dehydrogenation of Na-formate (in THF-water mixtures) Ru(II)-pincer complexes, such as **3** (Fig. 3) were synthesized¹⁶. Although the latter dehydrogenation reactions were relatively slow, **3** was capable of catalysis of bicarbonate hydrogenation, too, and this allowed construction of a dehydrogenation/hydrogenation cycle with the same catalyst for both half-reactions.

During our research on aqueous organometallic catalysis we have synthesized a number of water-soluble transition metal catalysts for hydrogenations in aqueous systems or for hydrogen transfer from aqueous formates to C=C and C=O unsaturated compounds^{27,28}. Several of these catalysts could be usefully applied for hydrogen storage and/or delivery, too.

One of the earliest examples of homogeneous catalytic decomposition of formic acid with the use of [IrH₃(PPh₃)₃] and [IrH₂Cl(PPh₃)₃] catalysts was published by Coffey in 1967²⁵. We have found that a similar, but water-soluble iridium(I) complex, *cis-mer*-[IrH₂Cl(*mtp*ppms-Na)₃], **7** (Fig. 4) was outstandingly active in FA decomposition; in fact it showed the third highest activity (TOF = 298 000 h⁻¹) among the known homogeneous catalysts of this reaction²⁶. High chemical stability of **7** is exemplified by the high turnover number (TON = 674 000) obtained in the presence of a large excess of formic acid.

With the purpose of hydrogen storage in chemical systems we investigated the catalytic activity of [{RuCl₂(*mtp*ppms)₂}₂], **8** (Fig. 4) both in hydrogenation of Na-bicarbonate²⁹ and in dehydrogenation of aqueous Na-formate³⁰. It was discovered that the two processes could be successfully coupled for construction of a hydrogen battery³⁰. In such a device hydrogen uptake or delivery can be regulated merely by changing the H₂ pressure. Charge/discharge cycles were followed by ¹³C NMR spectroscopy (Fig. 7). Even more satisfyingly, the mixed-ligand [Ir(cod)(emim)(*mtp*ppms)], **9** (Fig. 4), containing both a tertiary phosphine and an *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligand showed approximately 20 times higher catalytic activity, than **8**³⁴. These chemical systems represent viable hydrogen batteries, since –in addition to the catalyst and H₂– they contain only an aqueous solution of inorganic salts and the catalysts are stable for long times under H₂ pressure.

The rates of hydrogen uptake or evolution is dependent on the temperature. However, in case of large volumes of aqueous storage solutions it is inconvenient (in practice, impossible) to heat or cool the entire solution to obtain sufficient H₂ flow or to stop the reaction, respectively. Recently we work on developing closed-loop flow systems³⁵, in which only a fraction of the total volume is heated in a flow-through reactor. In such a device the H₂ delivery can be regulated by proper combination of appropriate temperatures and flow rates without warming up the entire storage solution.